

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 6 月 12 日 (12.06.2003)

PCT

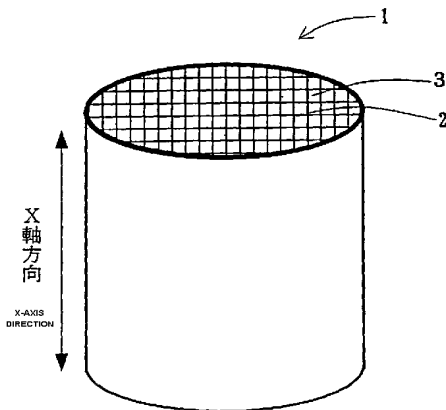
(10) 国際公開番号
WO 03/048073 A1

- (51) 国際特許分類⁷: **C04B 38/00** 467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12803
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 6 日 (06.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-373986 2001 年 12 月 7 日 (07.12.2001) JP
特願2002-204006 2002 年 7 月 12 日 (12.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD) [JP/JP]; 〒
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大塚 愛子 (OTSUKA, Aiko) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 市川 周一 (ICHIKAWA, Shuichi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 原田 節 (HARADA, Takashi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都 台東区 浅草橋 3 丁目 2 0 番 1 8 号 第 8 菊星タワービル 3 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POROUS CERAMIC ARTICLE

(54) 発明の名称: 多孔質セラミック体の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a porous ceramic article, which involves a step of kneading raw materials including a raw material for a ceramic and a processing aid, to prepare a body, a step of forming the body, to prepare a ceramic formed product, a step of drying the formed product, to prepare a ceramic dried article, and a step of firing the ceramic dried article, to preparing a porous ceramic article, characterized in that the processing aid is a starch having been subjected to a crosslinking treatment or a material comprising a starch having been subjected to a crosslinking treatment and an expanded resin. The method allows the production of a porous ceramic article which is suppressed in the deformation during drying and is excellent in dimensional accuracy.

(57) 要約:

セラミック原料と加工助剤とを含む成形原料を混練りし、坏土を調製する工程と、かくして形成された坏土を成形してセラミック成形体を形成する工程と、セラミック成形体を乾燥してセラミック乾燥体を得る工程と、セラミック乾燥体を焼成して多孔質セラミック体を形成する工程とを含む多孔質セラミック体の製造方法において、加工助剤として、架橋処理澱粉、または架橋処理澱粉と発泡剤の発泡樹脂を含むものを用いることにより、乾燥時の変形を抑制し、寸法精度に優れた多孔質セラミック体を製造可能な方法が提供される。



WO 03/048073 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

多孔質セラミック体の製造方法

技術分野

本発明は、多孔質セラミック体の製造方法に関し、特に乾燥時の変形を抑制することができ、寸法精度に優れる多孔質セラミック体の製造方法に関する。

背景技術

セラミック多孔質体は、フィルターや触媒担体等として広く用いられており、より具体的には、例えば、内燃機関等の熱機関またはボイラー等の燃焼装置における排気ガス浄化装置、液体燃料または気体燃料の改質装置、上下水の浄化処理装置等に用いられている。また、上記用途に用いられるセラミック多孔質体は、大きな処理面積を確保するためにハニカム構造とされる場合も多い。このようなセラミック多孔質体は、一般にセラミックスの粉体に造孔剤やバインダーなどの加工助剤を添加して混練し、これを所定の形状に成形した後焼成することにより得られる。造孔剤は、セラミック多孔質体中の気孔数を増加させたり、気孔の大きさや量をコントロールするために一般に用いられている。

造孔剤の働きをするものとして、種々の物質が提案されているが、例えば特開昭55-100269号公報には、コーゼライト質ハニカム構造体の製造方法において、粉末澱粉を用いることが提案されている。同号公報には、焼成することによりコーゼライト質となるセラミック原料100重量部に対して粉末澱粉1～30重量部と結合剤と水とを混合混練し、押出成形後、乾燥焼成することを特徴とするコーゼライト質セラミックハニカム構造体の製造方法が開示されている。更に、同号公報には、粉末澱粉を加える理由は粉末澱粉が焼成されると、その跡が孔部となって多孔体が形成され、かくして形成された無数の孔部には、触媒が多量に付着し触媒作用を十分に行うことができること、およびハニカム構造体の耐熱衝撃力が極めて大となるからであると記載されている。

同公報に記載されているように、澱粉は造孔作用を有する加工助剤として優れ

た特性を有するものであるが、澱粉を使用すると成形後の乾燥工程において、セラミック成形体に変形し、しばしば形状不良をおこしやすいという問題があった。特に、ハニカム構造体のように多くのセルが薄壁を隔てて交差して形成されている複雑な形状において、十分な寸法精度を得ることが難しい場合があった。したがって、乾燥工程においても変形をおこさず、寸法精度に優れた多孔質セラミック体の製造方法の出現が望まれていた。

また、排ガス浄化手段として用いられる多孔質セラミックスハニカム構造体では、圧力損失低減等の要請から高気孔率化が進んでおり、澱粉等の造孔剤添加量は増加する傾向にある。しかし、造孔剤添加量の増加により、焼成工程において造孔材が燃焼する際の発熱量が増加するため、セラミック体にクラックが発生しやすくなり、健全な多孔質セラミック体を得るのが難しいという問題がある。これに対して、高気孔率の多孔質セラミック体の製造には、最近、燃焼時の発熱量が少ない発泡済みの発泡樹脂が造孔剤として好んで用いられている。しかし、例えば、アルミナ、炭化珪素等の硬度の大きなセラミック原料を用いる場合に、造孔剤として発泡済みの発泡樹脂のみを添加すると、発泡済みの発泡樹脂の一部～かなりの量が混練中にセラミック原料によりつぶされ、造孔効果が小さくなる、または造孔効果にばらつきが出る等の問題が生じ、所望の気孔率を有する多孔質セラミック体を得るのが困難な場合があった。このため、焼成工程でクラック等が発生せずに、高気孔率を有する多孔質セラミック体を得られる製造方法の出現が望まれていた。

発明の開示

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、乾燥時の変形を抑制して、寸法精度に優れる多孔質セラミック体を得られる製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、乾燥時の変形を抑制して、寸法精度に優れる多孔質セラミック体を得るとともに、焼成時にクラックを実質的に発生させることなく高気孔率の多孔質セラミック体を得る製造方法を提供することにある。

本発明は、セラミック原料と加工助剤とを含む成形原料を混練し、坏土を得る

工程と、前記得られた坯土を成形してセラミック成形体を形成する工程と、前記セラミック成形体を乾燥してセラミック乾燥体を得る工程と、前記セラミック乾燥体を焼成して多孔質セラミック体を形成する工程とを含む多孔質セラミック体の製造方法であって、前記加工助剤が架橋処理澱粉を含むことを特徴とする多孔質セラミック体の製造方法を提供するものである。

本発明において、前記架橋処理澱粉の量が、前記セラミック原料 100 質量部に対して 2～30 質量部であることが好ましく、前記架橋処理澱粉が、2～100 μm の平均粒径を有することが好ましい。また、本発明においては、前記加工助剤が、前記架橋処理澱粉に加え、発泡剤の発泡樹脂を含むことが好ましい。この場合には、前記発泡剤の発泡樹脂の添加量が、前記セラミック原料 100 質量部に対して 0.5～10 質量部であることが好ましく、1～5 質量部であることが更に好ましい。なお、発泡剤の発泡樹脂は、通常、水の膜が樹脂で構成される殻壁を覆って形成されているが、本明細書中における発泡剤の発泡樹脂の添加量は、この水の質量を除いた質量を意味する。

前記発泡剤の発泡樹脂の平均粒径としては、2～200 μm が好ましく、10～100 μm が更に好ましい。さらに、前記発泡剤の発泡樹脂の殻壁厚さとしては 0.01～1.0 μm であることが好ましく、0.1～0.5 μm であることが更に好ましい。また、多孔質セラミック体が、ハニカム構造を有することが好ましく、セラミック原料が、コーゼライト形成原料、ムライト、アルミナ、アルミニウムチタネート、リチウムアルミニウムシリケート、炭化珪素、窒化珪素および金属珪素から選ばれた 1 種または 2 種以上を主成分とすることが好ましい。また、成形原料としての坯土は、95℃における硬度が 80℃における硬度に対して 95% 以上であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明により製造される多孔質セラミック体の一形態であるハニカム構造体を示す模式的な斜視図である。

図 2 (a)～(b) は、本発明により製造される多孔質セラミック体の別の形態であるハニカムセグメント、および、一体化されたセグメントよりなるハニカム

構造体をそれぞれ示す模式的な斜視図であり、（a）はハニカム構造体におけるハニカムセグメントを示す斜視図であり、（b）は一体化されたハニカムセグメントよりなるハニカム構造体を示す斜視図である。

図3（a）～（b）は、ハニカム構造体の目封止形態を示す模式的な斜視図であり、図3（a）は、ハニカム構造体上部の目封止形態を示す模式的な斜視図であり、図3（b）は図3（a）のbで示された部分の一部拡大図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の、多孔質セラミック体の製造方法を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

本発明の多孔質セラミック体の製造方法は、セラミック原料と加工助剤とを含む成形原料を混練し、坏土を得る工程（以下、坏土調製工程という）と前記成形原料からなる坏土を成形してセラミック成形体を形成する工程（以下、成形工程という）と、前記セラミック成形体を乾燥してセラミック乾燥体を得る工程（以下、乾燥工程という）と、前記セラミック乾燥体を焼成して多孔質セラミック体を形成する工程（以下、焼成工程という）とを含む。本発明の重要な特徴は、坏土調製工程において成形原料中に含有させる加工助剤が、架橋処理澱粉、または、架橋処理澱粉と発泡済みの発泡樹脂とを含むことである。

架橋処理されていない従来の澱粉を加工助剤として含む成形原料を混練して調製した坏土を室温から加熱を開始し、徐々に温度を上昇させてゆくと、80℃付近までは坏土の硬度が上昇してゆくが、80～90℃付近をピークに坏土の硬度が低下することが見出された。更に、この坏土の硬度の低下現象、すなわち軟化現象が乾燥工程中に発生するセラミック成形体の変形の原因であることが見出された。また、この坏土の硬度が低下するという挙動は、いわゆる未架橋澱粉の粘度挙動に極めて類似していることが判明した。すなわち架橋処理されていない通常の澱粉を水とともに加熱すると80℃付近までは粘度が上昇するが80～90℃付近をピークに粘度が低下するという粘度挙動と良く一致した。

これに対して、架橋処理澱粉は水とともに加熱しても80～90℃付近をピークに粘度が低下するという現象が見られず、架橋処理澱粉を含むセラミック成形

体は、80～90℃付近を超えても坯土の硬度の低下が少ないかまたは逆に硬度が上昇する。従って、80～90℃付近での坯土の硬度の低下現象が実質的に抑えられ、結果として乾燥時の変形が抑制される。それ故、造孔作用を示す加工助剤として、架橋処理澱粉を使用することにより、乾燥工程においてセラミック成形体の軟化を防止させることにより、変形が少なく、寸法精度に優れた多孔質セラミック体を得ることができる。

本発明における架橋処理澱粉とは、澱粉の構成分子の少なくとも一部を架橋処理したものであって、水とともに加熱した場合に、80～90℃付近をピークにした粘度の低下が従来の未処理の澱粉に比較して少なく、乾燥工程中における成形体の変形が、製品としての多孔質セラミック体を不良品とするような乾燥変形を生じさせない程度に架橋された澱粉をいい、好ましくは粘度が実質的に低下しない程度に架橋された澱粉である。架橋の方法に特に制限はなく澱粉の加工において当業者が通常行う方法で架橋処理をすることができる。架橋処理澱粉の具体例としては、例えばリン酸架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、ホルムアルデヒド架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉、エステル化架橋澱粉、エーテル化架橋澱粉などが挙げられる。

架橋処理澱粉の添加量に特に制限はないが、添加量が多すぎると焼成工程における架橋処理澱粉の燃焼による発熱量が大きくなりすぎ多孔質セラミック体にクラックが入りやすくなるため好ましくない。また、架橋処理澱粉の添加量が少なすぎると十分な造孔作用の効果が得られにくいため好ましくない。架橋処理澱粉の好ましい添加量は、セラミック原料100質量部に対して、1～30質量部、更に好ましくは5～20質量部である。

また、本発明における加工助剤としては、架橋処理澱粉に加えて、燃焼温度領域の異なる造孔剤を含むものが好ましい。

このように、架橋処理澱粉に加えて、燃焼温度領域の異なる造孔剤を含む加工助剤を用いることで、焼成工程での多孔質セラミック体のクラック発生を抑えながら、高気孔率の多孔質セラミック体を製造することができる。

また、架橋処理澱粉とともに用いる燃焼温度領域の異なる造孔剤としては、樹脂量が少なく発熱量が小さい発泡剤の発泡樹脂が好ましい。

架橋処理澱粉を発泡済みの発泡樹脂とともに用いると、焼成工程でのクラック発生が抑制しながら、近年、排ガス浄化手段として用いられる多孔質セラミックスハニカム構造体に対する要請に充分応え得る非常に高い気孔率の多孔質セラミック体を製造することができる。

すなわち、造孔剤として架橋処理澱粉のみ含む加工助剤を用いる場合には、前述した添加量より多い架橋処理澱粉を含むとクラックを発生し易くなるため、高気孔率化に一定の制限があり、その一方で、従来、発泡済みの発泡樹脂のみをアルミナや炭化珪素等の硬度の高いセラミック原料に造孔剤として添加すると、坏土調製工程で発泡済みの発泡樹脂が混練中にセラミック原料によってつぶされ、造孔効果が小さくなるという問題があった。

ところが、上述の架橋処理澱粉と発泡済みの発泡樹脂との組合せによれば、造孔剤の燃焼による発熱量の低減、及び各造孔剤の燃焼温度の分離によるクラック発生の低減に加え、発泡済みの発泡樹脂のつぶれが低減され、発泡済みの発泡樹脂に本来の造孔効果を発揮させることができ、寸法精度に優れた、非常に気孔率の高い多孔質セラミック体を得ることができる。なお、発泡済みの発泡樹脂のつぶれが低減される理由は必ずしも明らかではないが、架橋処理澱粉が、発泡済みの発泡樹脂に対し、何らかの保護作用を有するためと考えられる。

発泡済みの発泡樹脂の好ましい添加量は、セラミック原料100質量部に対して、0.5～10質量部、更に好ましくは1～5質量部である。発泡済みの発泡樹脂の添加量が、0.5質量部未満であると、気孔率の増加効果が充分でなく、一方、発泡済みの発泡樹脂の添加量が、10質量部を超えると坏土が固まり難くなり、作業性が低下する。

架橋処理澱粉、または発泡済みの発泡樹脂の粒径に特に制限はないが、粒径が小さすぎるとセラミック原料粒子の間に架橋処理澱粉または発泡樹脂が入り込んでしまい気孔形成の効果が小さくなり好ましくない。また、粒径が大きすぎると架橋処理澱粉においては成形性が低下し、発泡済みの発泡樹脂においては当該発泡樹脂がつぶれやすくなり、造孔効果が低下するので好ましくない。好ましい平均粒径の範囲は、架橋処理澱粉においては2～100 μm 、更に好ましくは10～60 μm である。発泡樹脂においては2～200 μm 、更に好ましくは10～

100 μm である。なお、この粒径はレーザー回折式粒度分析計で測定した値を意味する。

本発明において、まず坯土調製工程により、上記架橋処理澱粉、または架橋処理澱粉と発泡済みの発泡樹脂とセラミック原料とを含む成形原料を混練し坯土を得る。セラミック原料は、焼成により一定形状を形成することができるセラミックスまたは焼成により一定形状のセラミックスとなる物質であれば特に制限はなく、例えばコージェライト形成原料、ムライト、アルミナ、アルミニウムチタネート、リチウムアルミニウムシリケート、スピネル、炭化珪素、金属珪素および窒化珪素などからなる群から選ばれた1種または2種以上の材料を用いることができる。

更に、耐熱衝撃性の観点からは、コージェライト形成原料を主成分とすることが好ましい。ここで、コージェライト形成原料とは、コージェライトそのものおよび／または焼成によりコージェライトを形成する原料を意味し、焼成によりコージェライトを形成する原料とは、例えばタルク、カオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカの中から、化学組成が SiO_2 42～56質量%、 Al_2O_3 30～45質量%、 MgO 12～16質量%の範囲に入るように所定の割合で含むものをいう。また、主成分とは、セラミック原料の50質量%以上、好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上を構成することを意味する。

耐熱性の観点からは、炭化珪素または炭化珪素と金属珪素を主成分とすることが好ましい。また、セラミック原料が金属珪素(Si)と炭化珪素(SiC)とを主成分とする場合、 $\text{Si}/(\text{Si} + \text{SiC})$ で規定される Si 含有量が少なすぎると Si 添加の効果が得られにくく、50質量%を超えると SiC の特徴である耐熱性、高熱伝導性の効果が得られにくくなる。 Si 含有量は、5～50質量%であることが好ましく、10～40質量%であることが更に好ましい。

成形原料には、加工助剤として架橋処理澱粉、発泡済みの発泡樹脂に加えて、他の造孔剤、例えばグラファイト、フェノール樹脂、発泡樹脂（発泡済みでないものをいう）、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンまたはポリエチレンテレフタレート等の1種または2種以上を含んでも良い。また、バインダー、例えば

、メチルセルロース、ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース等のセルロース類またはポリビニルアルコール等の1種または2種以上を含んでも良い。この中で、成形工程が押出成形による場合には、メチルセルロースおよび／またはヒドロキシプロポキシルメチルセルロースが好ましい。更に分散剤、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼またはポリアルコール等を含んでも良い。更に、水などの媒液を含むことが好ましい。

本発明の坏土調製工程において、上記成形原料を混練する方法に特に制限はなく、一般的なニーダー、加圧ニーダー、一軸連続押出機、二軸連続混練押出機、真空土練機等などの混練機が使用できる。成形原料をこのような混練機で混練することにより坏土を調製することができるが、一般的なニーダー、加圧ニーダー等の真空工程を伴わない混練機で混練した坏土を、更に真空土練機等を用いて練ることにより坏土中に気泡が少ないまたは無い坏土とすることができ、可塑性が向上するため好ましい。

本発明において、成形原料よりなる坏土の、95℃における硬度が80℃における硬度に対して95%以上であること、すなわち80℃における坏土の硬度を100%とした場合に、これに対する95℃における坏土の硬度の比率（以下硬度比という）が95%以上であることが好ましい。また、硬度比が100以上であること、すなわち、95℃における硬度が、80℃における硬度以上であることが更に好ましく、硬度比が100より大きいことが最も好ましい。この様な構成とすることにより乾燥工程におけるセラミック成形体の変形が更に抑制され、最終的に形成される多孔質セラミック体の寸法精度が更に向上する。ここでの坏土の硬度は、坏土が本質的に有する特性を規定するために、何れの混練機を用いて混練した場合でも最終的に真空土練機等の真空工程を含む混練機によって坏土としたものに対して測定した硬度を意味する。

つぎに、坏土を成形工程により所定形状に成形する。成形工程において坏土を成形する方法に特に制限はなく、押出成形、射出成形、ロクロ成形等公知のいずれの方法を用いてもよいが、ハニカム構造体の成形には押出成形が好ましい。また、坏土調製と成形とが同時にできる二軸連続混練押出機等の押出機で坏土調製

工程と成形工程とを連続的に行うことも好ましい。この場合には、押出機内で坏土が形成され坏土となった成形原料が口金を通して押し出される際に成形工程が行われる。

成形工程によって形成させるセラミック成形体の形状に特に制限はないが、例えば、図 1 に示すようなハニカム構造を有するハニカム構造体 1 であることが好ましい。ハニカム構造体 1 は、隔壁 2 により仕切られた、X 軸方法に貫通する多数の流通孔 3 を有する構造であって、フィルターや触媒担体等に適している。また、図 2 (b) に示すようにハニカム構造体 1 が、複数のハニカムセグメント 1 2 を一体化したのも、使用時の熱応力によるクラックの発生を防止できる点で好ましいため、成形工程において図 2 (a) に示すようなハニカムセグメント 1 2 を成形することも好ましい。

つぎに、成形工程で得られたセラミック成形体を乾燥工程により乾燥する。乾燥工程は、セラミック成形体に含まれる水分や媒液などを除去するために行われる。乾燥の方法に特に制限はなく、一般に熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥等で行うことができるが、中でも、全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥と、マイクロ波乾燥または誘電乾燥とを組み合わせた乾燥工程で行うことが好ましい。熱風乾燥の乾燥温度は 80 ~ 150 °C の範囲が迅速に乾燥できる点で好ましい。上記のような一般的な乾燥機は、何れを用いても、例えば 80 ~ 100 °C の間で多少の温度のばらつきが生じる。この様な温度のばらつきにより、架橋処理していない従来の澱粉を含んだ成形体は変形する恐れがあるが、本願方法においては架橋処理澱粉を使用するので、成形体の変形を効果的に防止することができる。

つぎに、乾燥工程で得られたセラミック乾燥体を焼成工程により焼成して、多孔質セラミック体を形成する。焼成温度および焼成雰囲気はセラミック原料により異なり、当業者であれば、選択されたセラミック原料に適切な焼成温度および焼成雰囲気を選択することができる。例えば、コーゼライト形成原料、ムライト等の酸化物系の材料は通常大気雰囲気下で焼成することが好ましく、コーゼライト形成原料の場合 1400 ~ 1440 °C の温度で焼成することが好ましい。また、炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系の場合は窒素、アルゴン等の非酸化雰

囲気下で焼成することが好ましい。炭化珪素を金属珪素で結合させる場合には1400～1800℃で焼成することが好ましい。また炭化珪素を窒化珪素等で結合させる場合には1550～1800℃の温度で焼成することが好ましい。また、再結晶法で炭化珪素粒子同士を結合させる場合には少なくとも1800℃以上の温度で焼成することが必要である。また金属珪素を窒素中で焼成して、窒化珪素を生成するには1200～1600℃の温度で焼成することが好ましい。これらの焼成工程中に架橋処理澱粉等の造孔剤が燃焼し、発熱するが、架橋処理澱粉と発泡済みの発泡樹脂の組合せにおいては、それぞれの燃焼温度が異なることと発泡済みの発泡樹脂の発熱量が小さいことから、クラック発生等の不良を抑制することができる。

本発明において、多孔質セラミック体をハニカム構造とし、特にディーゼルパーティキュレートフィルター（以下DPFという）等のフィルターに用いる場合には、図3（a）およびその一部拡大図である図3（b）に示すように、流通孔3の中で、所定の流通孔3aについては、その開口部を一の端面42において目封止し、残余の流通孔3bについては、その開口部を、図面には表れていない他の端面44において目封止することも好ましい。この様な構成にすることにより、ハニカム構造体をフィルターとして用いた場合に、被処理流体が例えば一の端面42において開口している流通孔3bに流入し、多孔質の隔壁2を通過して、他の端面44において開口している流通孔3aから排出され、この際、隔壁2がフィルターとなり大きな濾過面積を確保することができる。

このような目封止は、目封止をしない流通孔をマスキングし、目封止に用いる原料をスラリー状として、ハニカムセグメントの開口端面に施与し、乾燥後焼成することにより行うことができる。この場合は、上述の多孔質セラミック体の製造工程において、成形工程の後、焼成工程の前に目封止を行うと焼成工程が1回で済むため好ましいが、焼成工程の後に目封止しても良く、成形後であれば何れの時点で行っても良い。目封止に用いる原料は、前述のセラミック原料の好ましい原料として挙げた群の中から好適に選ぶことができるが、セラミック原料として選択された原料と同様の原料を用いることが好ましい。

多孔質セラミック成形体を図2（a）および（b）に示すように、複数のハニ

カムセグメント 1 2 を一体化したものとする場合は、例えば上記焼成工程により、図 2 (a) に示すような形状のハニカムセグメントと必要に応じてハニカム構造体の外周形状に合わせたハニカムセグメントを複数作成し、これらをセラミックセメントなどの接合材により接合し、例えば 200℃程度で乾燥硬化させた後、必要により所定形状に研削加工することによりハニカム構造体を得ることができる。この際の好ましい接合材は、前述のハニカム構造体の主成分として好適に用いられる材料から選ばれた材料を含むことができる。また、接合材とハニカムセグメントとの熱膨張係数の差が大きすぎると加熱・冷却時において接合部に熱応力が集中するため好ましくないため、接合材とハニカムセグメントとの 20～800℃までの熱膨張係数の差を $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以内とすることが好ましい。

ハニカムセグメントが一体化されたハニカム構造体を製造する際の好ましいハニカムセグメントの大きさは、通常、断面積が 900～62500 mm²であるものが好ましく、2500～40000 mm²であるものがより好ましい。但し、熱膨脹率が大きく耐熱衝撃性の低いアルミナや炭化ケイ素を主成分とするハニカムセグメントの大きさは、断面積が 900～10000 mm²であるものが好ましく、900～5000 mm²であるものがより好ましい。また、何れのハニカムセグメントであっても、外周加工前のハニカム構造体の 70 容量%以上が、上記各大きさのセグメントから構成されていることが好ましい。

本発明によって製造される多孔質セラミック体を、触媒担体として内燃機関等の熱機関若しくはボイラー等の燃焼装置における排気ガスの浄化、または液体燃料若しくは気体燃料の改質に用いようとする場合、多孔質セラミック体に触媒、例えば触媒能を有する金属を担持させることが好ましい。触媒を担持させる方法は、当業者が通常行う方法で良く、例えば触媒スラリーを多孔質セラミック体にウォッシュコートして乾燥、焼成することにより触媒を担持させることができる。触媒能を有する金属の代表的なものとしては、Pt、Pd、Rh等が挙げられ、これらのうちの少なくとも 1 種を担持させることが好ましい。

本発明によって製造される多孔質セラミック体は、セラミック体内に気孔を有するものである。気孔率および気孔径に特に制限はなく、用途に応じて適切な気

孔径および気孔率を選択することができる。

例えばDPFに用いる場合の好ましい気孔率は30～90%の範囲である。気孔率が30%未満では圧力損失が大きすぎ、90%を超えるとセラミック体としての強度が不足する。更に、触媒を担持してパーティキュレートを連続して燃焼させる方式のフィルター等、圧力損失を低く抑えなければならないフィルターとして用いる場合には、気孔率が50～90%の範囲にあることが好ましく、気孔率が50～80%範囲にあることが更に好ましく、気孔率が53～70%の範囲にあることが特に好ましい。触媒を担持させる方式のフィルターとして用いる場合においては、触媒を担持することで圧力損失が上昇するため、気孔率を予め高く設定しておく必要がある。したがって、気孔率が50%未満では、本方式のフィルターでは圧力損失が大きくなるために好ましくない。一方、気孔率が90%を超えると、セラミック体としての強度が不足するために好ましくない。更に、炭化珪素または炭化珪素と金属珪素を主成分とする場合、気孔率が50～90%、熱伝導率が5～30 W/mKの範囲にあることが好ましく、気孔率が50～80%、熱伝導率が7～28 W/mKの範囲にあることが更に好ましく、気孔率が53～70%、熱伝導率が9～25 W/mKの範囲にあることが特に好ましい。

また、DPFに用いる場合の好ましい気孔径は、2～50 μm の範囲である。平均細孔径が2 μm 未満ではパーティキュレートの少量堆積によっても圧損が上昇し易く、逆に、平均細孔径が50 μm を超えるとパーティキュレートの素抜けが起り易くなるため、好ましくない。

本発明によって製造される多孔質セラミック体が図1～3に示すようなハニカム構造体の場合、隔壁の厚さに特に制限はないが、隔壁が厚すぎると多孔質の隔壁を被処理流体が透過する際の圧力損失が大きくなりすぎ、隔壁が薄すぎると強度が不足し各々好ましくない。隔壁の厚さは、好ましくは30～2000 μm 、更に好ましくは40～1000 μm 、最も好ましくは50～500 μm の範囲である。セル密度（単位断面積当たりの流通孔の数）も特に制限はないが、セル密度が小さすぎると、ハニカム構造体としての強度および有効GSA（幾何学的表面積）が不足し、セル密度が大きすぎると、被処理流体が流れる場合の圧力損失が大きくなる。セル密度は、好ましくは、6～2000セル/平方インチ（0.

9～311セル/cm²）、更に好ましくは50～1000セル/平方インチ（7.8～155セル/cm²）、最も好ましくは100～400セル/平方インチ（15.5～62.0セル/cm²）の範囲である。また、流通孔の断面形状（セル形状）に特に制限はないが、製作上の観点から、三角形、四角形、六角形およびコルゲート形状のうちのいずれかであることが好ましい。またハニカム端面の流通孔を互い違いに目封じしたDPFの場合には、フィルター面積の点から三角形または四角形が特に好ましい。ハニカム構造体の断面形状も特に制限はなく、例えば図1に示すような円形状の他、楕円形状、レーストラック形状、長円形状、三角、略三角、四角、略四角形状などの多角形状や異形状とすることができる。

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1）

セラミック原料として炭化珪素粉75質量%および金属珪素粉25質量%、およびこのセラミック原料100質量部に対して、平均粒径45μmの架橋処理澱粉を10質量部加え、更にメチルセルロース、ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤、および水を添加して混合し、真空土練機により可塑性の坏土を作成した。この坏土を押出成形し、セラミック成形体を得た。このセラミック成形体をマイクロ波および熱風で乾燥した後、大気雰囲気中400℃で脱脂し、その後アルゴン不活性雰囲気中で約1450℃で焼成して、Si結合SiCの金属珪素-炭化珪素複合材料からなり、隔壁の厚さが380μm、セル密度が31.0セル/cm²（200セル/平方インチ）、断面の一辺が35mmの正方形、長さが152mmのハニカム構造の多孔質セラミック体を得た。

（実施例2～10）

表1に示す、架橋処理澱粉の添加量および平均粒径とした以外は実施例1と同様の原料を用い同様の方法でハニカム構造の多孔質セラミック体を作成した。なお、実施例10において、架橋の程度の低い（弱処理）架橋処理澱粉を用いた。

（実施例11）

セラミック原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、およびシリカからなるコージェライト形成原料を、コージェライト組成になるように秤量し、このセラミック原料100質量部に対して、平均粒径 $45\mu\text{m}$ の架橋処理澱粉を10質量部加え、メチルセルロース、ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤、および水を添加して混合し、真空土練機により可塑性の坯土を作成した。この坯土を押出成形し、セラミック成形体を得た。このセラミック成形体を誘電および熱風で乾燥した後、大気雰囲気中約 1420°C で焼成して、コージェライト質からなり、隔壁の厚さが $300\mu\text{m}$ 、セル密度が $46.5\text{セル}/\text{cm}^2$ ($300\text{セル}/\text{平方インチ}$)、外径 144mm 、長さが 152mm のハニカム構造の多孔質セラミック体を得た。

(実施例12および13)

表1に示す、架橋処理澱粉の添加量および平均粒径とした以外は実施例11と同様の原料を用い同様の方法でハニカム構造の多孔質セラミック体を作成した。

(実施例14～20、23～25)

架橋処理澱粉および発泡済みの発泡樹脂について、表2に示す添加量および平均粒径とした以外は実施例1と同様の原料を用い、同様の方法でハニカム構造の多孔質セラミック体を作成した。

(実施例21、22)

架橋処理澱粉および発泡済みの発泡樹脂について、表2に示す添加量および平均粒径とした以外は実施例11と同様の原料を用い、同様の方法でハニカム構造の多孔質セラミック体を作成した。

(比較例1)

架橋処理澱粉に換えて未処理の澱粉を用いたこと以外は実施例1と同様の原料を用い同様の方法でハニカム構造の多孔質セラミック体を得た。

(比較例2)

澱粉を用いないこと以外は実施例1と同様の原料を用い、同様の方法でハニカム構造の多孔質セラミック体を得た。

(比較例3)

架橋処理澱粉を使用せず、表2に示す発泡済みの発泡樹脂の添加量および平均

粒径とした以外は実施例 1 と同様の原料を用い、同様の方法でハニカム構造の多孔質セラミック体を作成した。

(評価)

実施例 1 ～ 2 5 および比較例 1 ～ 3 の工程において得られた多孔質セラミック体について以下の評価を行い、結果を表 1 に示した。

(1) 硬度

真空土練機により得られた可塑性の坏土の 9 5℃および 8 0℃における硬度をニチガイ式硬度計によって測定し、8 0℃における硬度を 1 0 0 %とした場合の 9 5℃における硬度の比率 (%) を硬度比として算出した。

(2) 変形

乾燥工程における成形体の変形を目視で観察し変形の有無を評価した。変形がある場合にはその大小も評価した。

(3) 気孔率

得られた多孔質セラミック体の気孔率を水銀圧入法にて測定し、架橋処理澱粉を加えないもの (比較例 2) と比較した気孔率の増加率を算出した。

(4) クラック

得られた多孔質セラミック体のクラックを光学顕微鏡により観察し、クラックの有無を評価した。

(表 1)

No.	セラミック原料	澱粉の種類、量			硬度比 (%)	乾燥時の 変形の状況	澱粉による 気孔率の増加率 (%)	焼結体の クラックの有無
		架橋処理	添加量 (質量部)	平均粒径 (μm)				
実施例1	SiC:75%+Si:25%	有	10	45	104	無	5	無
実施例2	SiC:75%+Si:25%	有	2	45	103	無	1	無
実施例3	SiC:75%+Si:25%	有	30	45	100	無	15	無
実施例4	SiC:75%+Si:25%	有	5	2	102	無	1	無
実施例5	SiC:75%+Si:25%	有	10	10	100	無	4	無
実施例6	SiC:75%+Si:25%	有	10	60	98	無	5	無
実施例7	SiC:75%+Si:25%	有	20	100	95	無	12	無
実施例8	SiC:75%+Si:25%	有	10	15	99	無	5	無
実施例9	SiC:75%+Si:25%	有	35	10	101	無	12	有
実施例10	SiC:75%+Si:25%	有(弱処理)	15	45	94	小	5	無
実施例11	コーゼライト形成原料	有	10	45	104	無	7	無
実施例12	コーゼライト形成原料	有	10	15	101	無	7	無
実施例13	コーゼライト形成原料	有	1	15	105	無	0.5	無
比較例1	SiC:75%+Si:25%	無	10	45	91	大	5	無
比較例2	SiC:75%+Si:25%	—	0	—	107	無	0	無

実施例 1 ～ 13 で得られた多孔質セラミック体は、比較例 1 で得られたものと比較すると、何れも乾燥工程における変形が少ないまたは無く、乾燥時の変形の抑止効果が見られ、また、比較例 2 で得られたものと比較すると、何れも気孔率が増加し、造孔効果が見られた。特に実施例 1 ～ 8、10 ～ 12 で得られた多孔質セラミック体は、乾燥時の変形も焼成後のクラックもまったく見られず、澱粉の添加による造孔効果も見られた。また、実施例 13 では架橋澱粉の添加量が少ないため、他の実施例に比較して気孔率の増加効果が少なかった。実施例 9 では、架橋澱粉の添加量が多かったため、本実施例の条件では得られた多孔質セラミック体にクラックが観察された。実施例 10 では、坏土の 95℃における硬度が 80℃における硬度に対して 95%より低かったために、乾燥時の変形の抑制効果が小さかった。

(表 2)

No.	セラミック原料	澱粉の種類、量			発泡樹脂の粒径、量		硬度比 (%)	乾燥時の 変形の状況	澱粉と発泡樹脂によ る気孔率の増加率 (%)	焼結体の クラックの有無
		架橋処理	添加量 (質量部)	平均粒径 (μm)	添加量 (質量部)	平均粒径 (μm)				
実施例14	SiC: 75%+Si: 25%	有	10	10	1.5	20	99	無	15	無
実施例15	SiC: 75%+Si: 25%	有	10	10	5.0	2	99	無	38	無
実施例16	SiC: 75%+Si: 25%	有	5	10	10.0	10	98	無	41	無
実施例17	SiC: 75%+Si: 25%	有	10	10	0.5	20	100	無	8	無
実施例18	SiC: 75%+Si: 25%	有	10	10	1.0	50	101	無	12	無
実施例19	SiC: 75%+Si: 25%	有	10	45	1.5	100	99	無	15	無
実施例20	SiC: 75%+Si: 25%	有	10	45	1.5	200	98	無	14	無
実施例21	コーゼライト形成原料	有	3	60	1.5	50	101	無	12	無
実施例22	コーゼライト形成原料	有	10	45	2.5	20	101	無	20	無
実施例23	SiC: 75%+Si: 25%	有	10	10	11.0	50	98	無	44	無
実施例24	SiC: 75%+Si: 25%	有	10	10	1.5	220	99	無	9	無
実施例25	SiC: 75%+Si: 25%	有	10	10	1.5	250	99	無	5	無
比較例3	SiC: 75%+Si: 25%	—	—	—	1.5	100	99	無	3	無

実施例 14～25 で得られた多孔質セラミック体は、比較例 1 で得られたものと比較すると、何れも乾燥工程における変形が少ないまたは無く、乾燥時の変形の抑止効果が見られた。また、実施例 1、5、11 等の同一添加量、同一平均粒径の澱粉を用いて得られたものと比較すると、何れも気孔率が増加し、造孔効果が非常に大きかった。また、架橋処理澱粉が添加されていない比較例 3 で得られた多孔質セラミックに比べ、坯土調製工程において発泡済みの発泡樹脂がつぶれてしまうことが少なく、気孔率の増加効果が大きかった。

また、発泡済みの発泡樹脂の添加量が、セラミック原料 100 質量部に対して 0.5 質量部以上であれば、発泡済みの発泡樹脂による気孔率の増加効果が得られ、1.0 質量部以上で、より大きな気孔率の増加効果が得られた。但し、10 質量部を超える実施例 23 では、坯土が固まり難くなり、作業性が低下した。

また、発泡済みの発泡樹脂の平均粒径が、2～200 μm の範囲であれば、発泡済みの発泡樹脂のつぶれがなく、添加量に比例して造孔効果が大きくなったが、200 μm 以上の実施例 24、25 では、発泡済みの発泡樹脂がつぶれ易くなって、造孔効果が小さくなり、平均粒径が大きくなる程、造孔効果が小さくなる傾向が認められた。

産業上の利用可能性

以上説明してきたとおり、本発明により製造された多孔質セラミック体は、成形原料中に架橋澱粉を含むため加工時の変形が少なく、したがって寸法精度に優れた多孔質セラミック体となった。また、架橋処理澱粉に加え発泡済みの発泡樹脂を添加することにより、焼成時のクラックの発生を抑制しながら、気孔率の高い多孔質セラミック体を得ることができた。

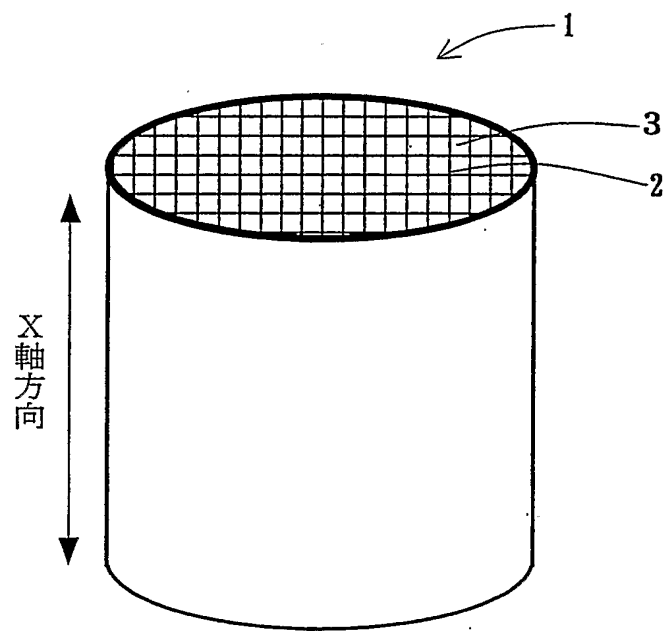
請 求 の 範 囲

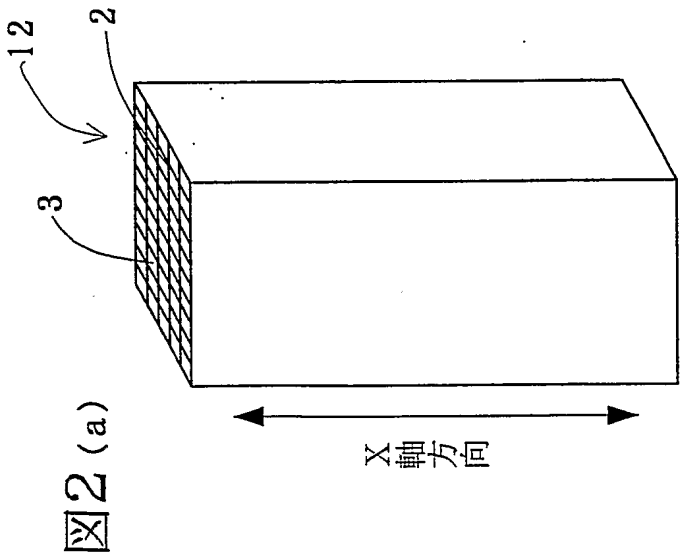
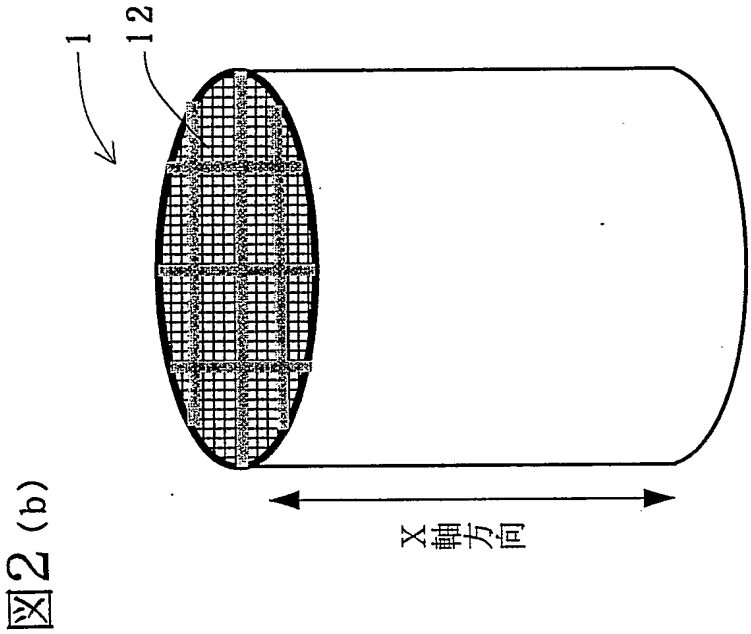
1. セラミック原料と加工助剤とを含む成形原料を混練し、坏土を得る工程と、前記混練した成形原料よりなる坏土を成形してセラミック成形体を形成する工程と、前記セラミック成形体を乾燥してセラミック乾燥体を得る工程と、前記セラミック乾燥体を焼成して多孔質セラミック体を形成する工程とを含む多孔質セラミック体の製造方法であって、前記加工助剤が架橋処理澱粉を含むことを特徴とする多孔質セラミック体の製造方法。
2. 前記架橋処理澱粉の量が、前記セラミック原料 100 質量部に対して 2 ～ 30 質量部であることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質セラミック体の製造方法。
3. 前記架橋処理澱粉が、2 ～ 100 μm の平均粒径を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の多孔質セラミック体の製造方法。
4. 前記加工助剤が、前記架橋処理澱粉に加え、発泡済みの発泡樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の多孔質セラミック体の製造方法。
5. 前記発泡済みの発泡樹脂の添加量が、前記セラミック原料 100 質量部に対して 0.5 ～ 10 質量部であることを特徴とする請求項 4 に記載の多孔質セラミック体の製造方法。
6. 前記発泡済みの発泡樹脂が、2 ～ 200 μm の平均粒径を有することを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の多孔質セラミック体の製造方法。
7. 多孔質セラミック体が、ハニカム構造を有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載の多孔質セラミック体の製造方法。
8. セラミック原料が、コージェライト形成原料、ムライト、アルミナ、アルミニウムチタネート、リチウムアルミニウムシリケート、炭化珪素、窒化珪素および金属珪素からなる群から選ばれた 1 種または 2 種以上を主成分とすることを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項に記載の多孔質セラミック体の製造方法。
9. 前記坏土の、95℃における硬度が 80℃における硬度に対して 95% 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 の何れか 1 項に記載の多孔質セラミック体の製造方法。

10. 前記坯土の、95℃における硬度が80℃における硬度に対して100%以上であることを特徴とする請求項1乃至9の何れか1項に記載の多孔質セラミック体の製造方法。

1/3

図 1





3/3

図3 (a)

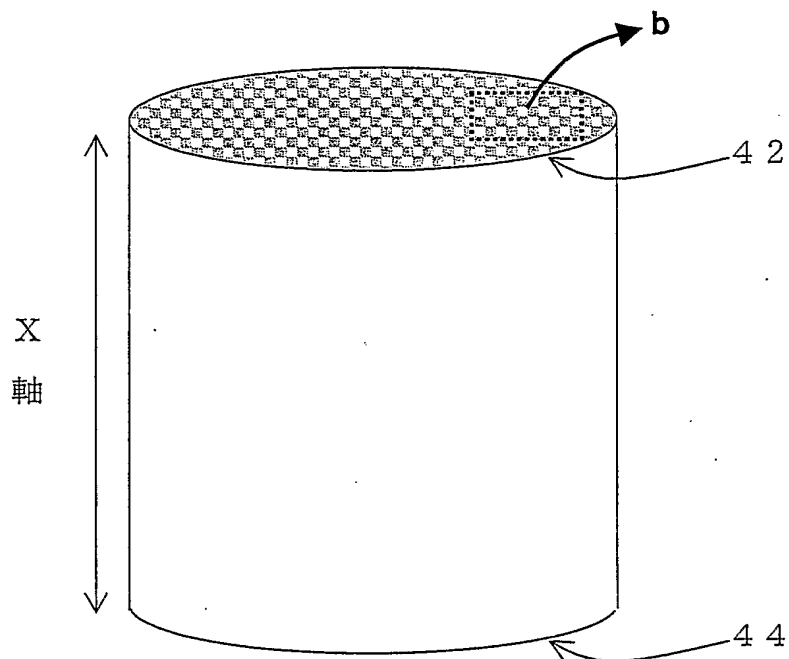
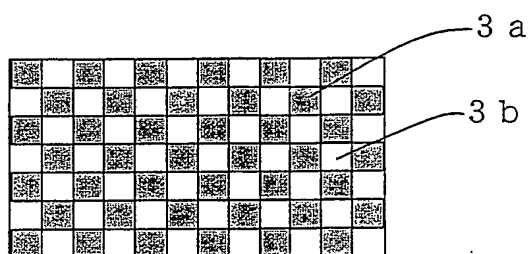


図3 (b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/12803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B38/00-38/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-71188 A (Noritake Co., Ltd.),	1-3, 8
Y	16 March, 1999 (16.03.99),	4-7
A	Page 2; Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	9-10
Y	JP 2001-293315 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 October, 2001 (23.10.01), Page 3, Par. Nos. [0020] to [0022], [0013] (Family: none)	6-7
Y	JP 63-190779 A (Kanebo, Ltd.), 08 August, 1988 (08.08.88), Page 1, Claims; page 2, lower right column, line 8 to page 3, upper right column, line 17 (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
28 February, 2003 (28.02.03)

Date of mailing of the international search report
11 March, 2003 (11.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12803

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4279849 A (NGK INSULATORS, INC.), 21 July, 1981 (21.07.81), Column 6, lines 11 to 25 & JP 55-100269 A Page 1; Claims & DE 3001640 A1	1-10
Y	JP 11-240778 A (Kagoshima-Ken), 07 September, 1999 (07.09.99), Page 2, Par. No. [0003] (Family: none)	4-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C04B38/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C04B38/00-38/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-71188 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテ	1-3, 8
Y	ド) 1999. 03. 16, 第2頁, 特許請求の範囲, 段落【0	4-7
A	008】 (ファミリーなし)	9-10
Y	JP 2001-293315 A (旭硝子株式会社) 2001.	6-7
	10. 23, 第3頁, 段落【0020】-【0022】, 【001	
	3】 (ファミリーなし)	
Y	JP 63-190779 A (鐘紡株式会社) 1988. 08.	1
	08, 第1頁, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第8行-第3頁右上	
	欄第17行 (ファミリーなし)	
A	US 4279849 A (NGK INSULATORS, IN	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28. 02. 03	国際調査報告の発送日 11.03.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 板谷一弘	4 T 8821
電話番号 03-3581-1101 内線 6782		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	C.) 1981. 07. 21, 第6欄, 第11-25行 & J P 55-100269 A, 第1頁, 特許請求の範囲 & D E 3001640 A1 J P 11-240778 A (鹿児島県) 1999. 09. 0 7, 第2頁, 段落【0003】 (ファミリーなし)	4-6